

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

DOCKET NO. : 20959/2090 (P 62661)

APPLICANT(S) : Norbert Moszner, Armin de Meijere, Frank Zeuner, Urs Karl
Fischer

TITLE : POLYMERIZABLE BICYCLIC CYCLOPROPANE
DERIVATIVES AND THEIR USE FOR THE PREPARATION
OF DENTAL MATERIALS

Certificate is attached to the **Certified Copy of a Foreign Priority Document**
(**German Application No. 102 49 324.3**) (36 pages) of the above-named application.

“EXPRESS MAIL” NUMBER: EV139569515US

DATE OF DEPOSIT: September 10, 2003

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States
Postal Service “Express Mail Post Office to Addressee” service under 37 CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to Mail Stop Patent Application, Commissioner for
Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

Shawn A. Lockett

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)



(Signature of person mailing paper or fee)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 49 324.3

Anmeldetag: 22. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Ivoclar Vivadent AG,
Schaan/LI

Bezeichnung: Polymerisationsfähige bicyclische
Cyclopropanderivate und deren Verwendung zur
Herstellung von Dentalmaterialien

IPC: C 07 C 69/608

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

UEXKÜLL & STOLBERG

PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4
D - 22607 HAMBURG

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL (- 1992)

DR. ULRICH GRAF STOLBERG (- 1998)

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS

DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

DIPL.-ING. ARNULF HUBER

DR. ALLARD von KAMEKE

DIPL.-BIOL. INGEBORG VOELKER

DR. PETER FRANCK

DR. GEORG BOTH

DR. ULRICH-MARIA GROSS

DR. HELMUT von HEESCH

DR. JOHANNES AHME

DR. HEINZ-PETER MUTH

DR. MARTIN WEBER-QUITZAU

DR. BERND JANSSEN

DR. ALBRECHT von MENGES

DR. MARTIN NOHLEN

MÜNCHEN

DIPL.-ING. LARS MANKE

RECHTSANWALT IN HAMBURG

DR. FRANK DETTMANN

Ivoclar Vivadent AG
Bendererstr. 2

FL-9494 Schaan
Liechtenstein

P 61666 HPM
23.10 2002

**Polymerisationsfähige bicyclische Cyclopropanderivate und deren
Verwendung zur Herstellung von Dentalmaterialien**

Die vorliegende Erfindung betrifft polymerisationsfähige bicyclische Cyclopropanderivate, die sich insbesondere zur Herstellung von Dentalmaterialien eignen.

1,1-Disubstituierte 2-Vinylcyclopropane haben als radikalisch polymerisierbare Monomere zunehmendes Interesse gefunden, da bei der ringöffnenden Polymerisation im Vergleich zur Polymerisation von linearen Vinylmonomeren, wie z.B. Methacrylaten, eine geringere Volumenkontraktion stattfindet (N. Moszner, F. Zeuner, T. Völkel, V. Rheinberger, Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 2173).

Sanda et al. haben die Copolymerisation von 1,1-Bis(ethoxycarbonyl)-2-vinylcyclopropan (ECVCP) mit Methylmeth-

acrylat (MMA) untersucht (F. Sanda, T. Takata, T. Endo, Macromolecules, 27 (1994) 3982). Die gefundenen Ergebnisse zeigen, daß sich ECVCP im Vergleich zu MMA durch ein geringeres radikalisches Polymerisationsvermögen auszeichnet, was seinen praktischen Einsatz deutlich einschränkt. Die Polymerisation von ECVCP und Methacrylaten führt zu heterogen zusammengesetzten Produkten mit einer geringen Einbindung des Vinylcyclopropans in die Copolymerstruktur, was unbefriedigende mechanische Eigenschaften zur Folge hat.

Aus der DE 198 12 888 A1 sind Vinylcyclopropanderivate und insbesondere Vinylcyclopropan(meth)acrylate bekannt, die sich gut mit Acrylaten und Methacrylaten copolymerisieren lassen.

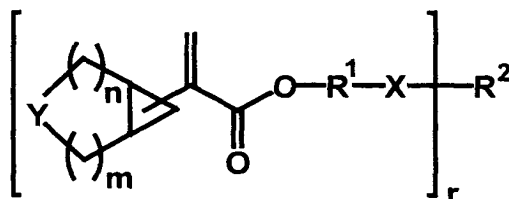
Darüber hinaus sind Vinylcyclopropane mit mehreren polymerisationsfähigen Gruppen bekannt. F. Sanda, T. Takata, T. Endo, Macromolecules 27 (1994) 3986, beschreiben 1-Vinyl-5,7-dioxaspiro[2.5]octan-6-on, ein Hybridmonomer, das eine Vinylcyclopropan- und eine cyclische Carbonat-Gruppe enthält, und T. Okazaki, F. Sanda, T. Endo, Macromolecules 28 (1995) 6026, 1,10-Bis(vinyl)-4,8,12,15-tetraoxatrispiro[2.2.2.2.2]pentadecan, ein Monomer, bei dem zwei Vinylcyclopropangruppen über eine Spiroacetal-Einheit miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und weisen im Vergleich zu monofunktionellen Vinylcyclopropanen keine verbesserte radikalische Copolymerisationsfähigkeit mit (Meth)acrylverbindungen auf.

Die DE 196 12 004 A1 offenbart multifunktionelle Vinylcyclopropanderivate mit zwei bis sechs Vinylcyclopropangruppen, die die Herstellung vernetzter Polymere erlauben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Monomere bereitzustellen, die bei der radikalischen Polymerisation einen geringen Schrumpf zeigen und gleichzeitig eine mit Methacrylaten vergleichbare radikalische Polymerisationsfähigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch bicyclische Cyclopropanderivate der allgemeinen Formel (I). gelöst

10



Formel I

in der R^1 , R^2 , X , Y , n , m und r unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

20

$n+m$ = 0 bis 8;

r = 1 bis 4;

R^1 = entfällt oder ein C_1 - C_{20} -Alkylen-Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_4 - C_{12} -Rest, ein bicyclischer C_4 - C_{12} -Rest, ein C_6 - C_{14} -Arylen- oder C_7 - C_{20} -Alkylenarylen-Rest;

25

R^2 ist für $r = 1$: ein C_1 - C_{20} -Alkyl-Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_4 - C_{12} -Rest, ein bicyclischer C_4 - C_{12} -Rest, ein C_6 - C_{14} -Aryl- oder C_7 - C_{20} -Alkylaryl-Rest;

30

für $r > 1$: ein r -fach substituierter aliphatischer C_1 - bis C_{20} -Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_4 - C_{12} -Rest, ein aromatischer C_6 - C_{14} -Rest oder aliphatisch-aromatischer C_7 - C_{20} -Rest;

X = entfällt, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ und

35

Y = CH_2 , O oder S.

Für die Variablen der Formel (I) existieren die folgenden unabhängig voneinander wählbaren bevorzugten Definitionen:

$n+m$ = 1 bis 5, insbesondere 2 oder 3;

40

r = 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2;

R^1 = entfällt oder ein C_1 - C_{10} -Alkylen-Rest, der durch O unterbrochen sein kann, Cyclohexylen, ein bicyclischer C_6 - C_9 -Rest, Phenylen oder ein C_7 - C_{10} -Alkylenarylen-Rest, insbesondere

entfällt, ein $-(CH_2)_{1-4}$ - Rest, der durch ein O unterbrochen sein kann, Cyclohexylen oder Phenylen;

R^2 ist für $r = 1$: ein C_1 - C_6 -Alkyl-Rest, der durch O unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer oder bicyclischer C_6 - C_8 -Rest, ein C_6 - C_{10} -Aryl- oder C_7 - C_{10} -Alkylaryl-Rest, insbesondere ein C_1 - C_4 -Alkyl-Rest, der durch ein O unterbrochen sein kann, Cyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl;

für $r > 1$: ein r -fach substituierter aliphatischer C_1 - bis C_{12} -Rest, der durch O unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_5 - C_7 -Rest, ein aromatischer C_6 - C_{10} -Rest oder aliphatisch-aromatischer C_7 - C_{10} -Rest, insbesondere ein r -fach substituierter aliphatischer C_2 - bis C_6 -Rest, ein r -wertiger Cyclohexan-Rest oder ein r -wertiger Benzol-Rest;

X = entfällt, $-CO-O-$ oder $-O-CO-NH-$, insbesondere entfällt oder $-CO-O-$ und

Y = CH_2 oder O, insbesondere CH_2 .

Naturgemäß sind solche bicyclischen Cyclopropanderivate besonders bevorzugt, bei denen alle Variablen eine der bevorzugten oder besonders bevorzugten Bedeutungen aufweisen.

Die Angabe, daß ein Rest durch Fremdatome, wie Sauerstoff oder Schwefel, unterbrochen sein kann, ist so zu verstehen, daß eines oder mehrere der Fremdatome in eine Kohlenstoffkette integriert sind. Daraus folgt, daß die Fremdatome nicht endständig sein können, d.h. eine Anbindung an Nachbargruppen immer über ein Kohlenstoffatom erfolgt, und daß die Zahl der Fremdatome zwangsläufig kleiner als die Zahl der Kohlenstoffatome sein muß. Bevorzugt sind Gruppen die maximal 4, vorzugsweise maximal 2 Fremdatome aufweisen. Das Gesagte gilt sinngemäß auch für verzweigte Gruppen.

Durch die Formel (I) werden sämtliche stellungs- und stereoisomeren Formen sowie Gemische verschiedener stellungs- und stereoisomerer Formen, wie z.B. Racemate, erfaßt. Wie Formel (I) zu entnehmen ist, kann der Rest $-C(=CH_2)-C(=O)-O-R^1-$

$X-R^2$ über ein Brückenkopfatom oder das Brückenatom an den Cyclopropanring gebunden sein.

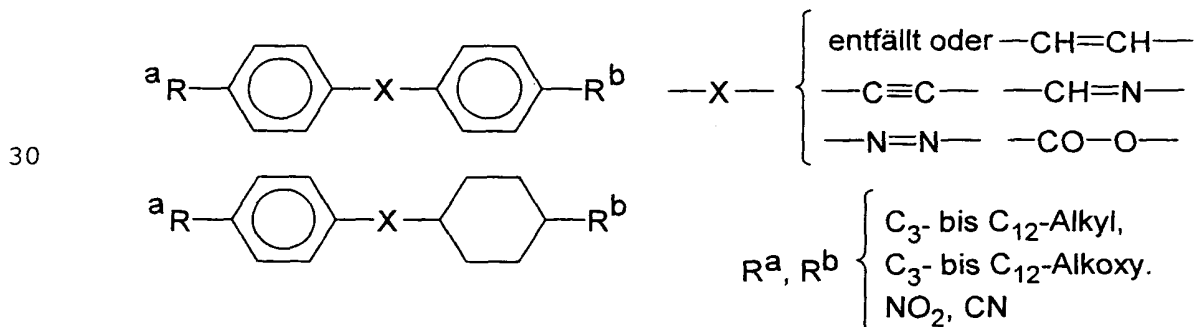
Die Reste R^1 und R^2 können ein- oder mehrfach substituiert und
 5 unsubstituiert sein. Bevorzugte Substituenten für R^1 sind Alkyl, Halogen, OCH_3 , OC_2H_5 , Vinyl, Propenyl, (Meth)acryl, $COOR^3$ und mesogene Gruppen.

Bevorzugte Substituenten für R^2 sind für $r = 1$ Alkyl, Halogen,
 10 OCH_3 , OC_2H_5 , Vinyl, Propenyl, (Meth)acryl, $COOR^3$, $SiCl_3$, $Si(OR^4)_3$, oder mesogene Gruppen. Bevorzugte Substituenten für $r > 1$ sind Alkyl, Halogen, OCH_3 , OC_2H_5 , Vinyl, Propenyl, (Meth)acryl, $CO-OR^3$ und mesogene Gruppen.

15 Wenn nicht anders angegeben steht Alkyl vorzugsweise für C_1 - bis C_{10} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyl. Bevorzugte Halogensubstituenten sind F, Cl, Br und I.

R^3 hat in allen Fällen die Bedeutung H, C_1 - bis C_{10} - Alkyl-,
 20 insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyl, oder Phenyl, und R^4 die Bedeutung H oder C_1 - bis C_{10} -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyl.

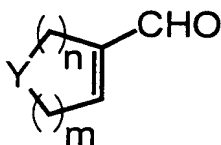
Unter mesogenen Gruppen werden solche Reste verstanden, die
 25 sogenannte Mesophasen, d.h. flüssigkristalline Phasen bilden können. Bevorzugte mesogenen Gruppen sind:



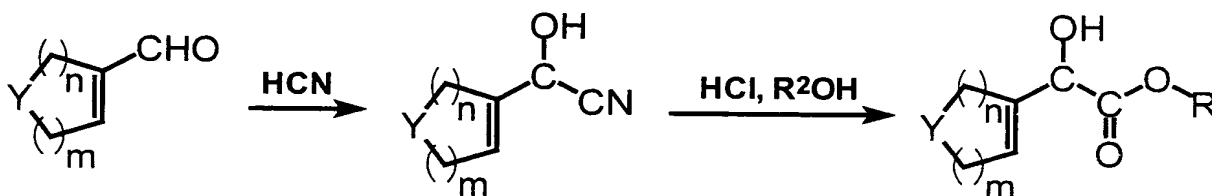
35

Bevorzugt sind bicyclische Cyclopropanderivate bei denen die Reste einfach substituiert oder unsubstituiert sind.

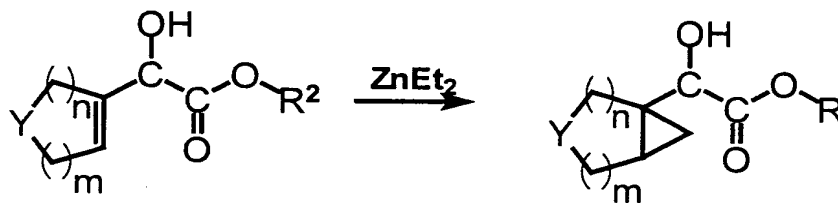
Die erfindungsgemässen bicyclischen Cyclopropanderivate der allgemeinen Formel (I) (R^1 , X entfällt, $r=1$) können ausgehend von Cycloalkencarbaldehyden erhalten werden:



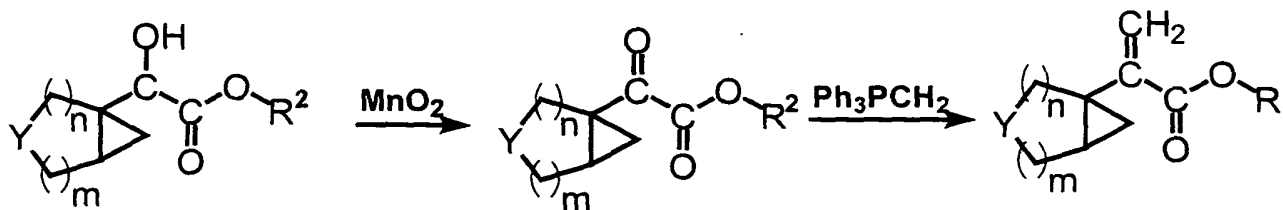
- 5 Diese können aus Cycloalkenen via 1,2-Dihydroxycycloalkane durch stufenweise Oxidation hergestellt werden (L.F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen* Thieme Verlag Stuttgart, 1991 S. 62 und 266). Durch Addition von Blausäure an die Cycloalkencarbaldehyde und nachfolgende Alkohololyse erhält man
- 10 2-(Cycloalken-1-yl)-2-hydroxyessigsäureester (E.G.J.C. Warmerdam, A.M.C.H. van den Nieuwendijk, C.G. Kruse, J. Brussee, A. van der Gen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 115 (1996) 20):



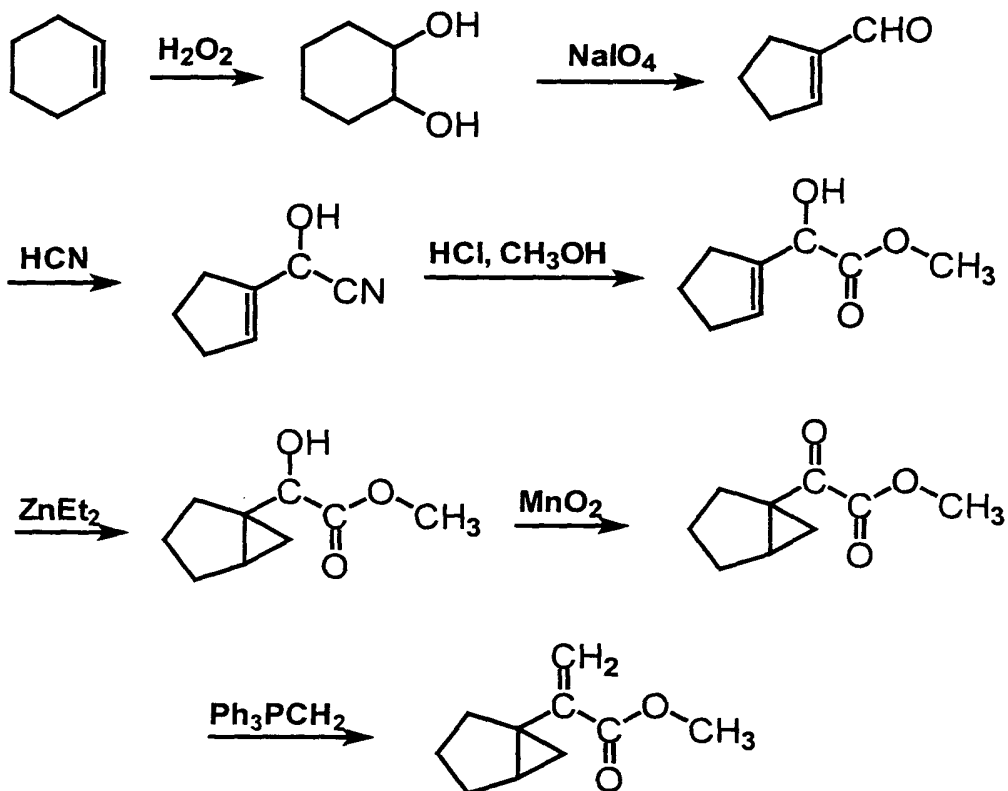
- 15 Im nächsten Schritt findet die Cyclopropanierung nach Simmons-Smith statt (Zh. Yang, J.C. Lorenz, Y. Shi, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 8621):



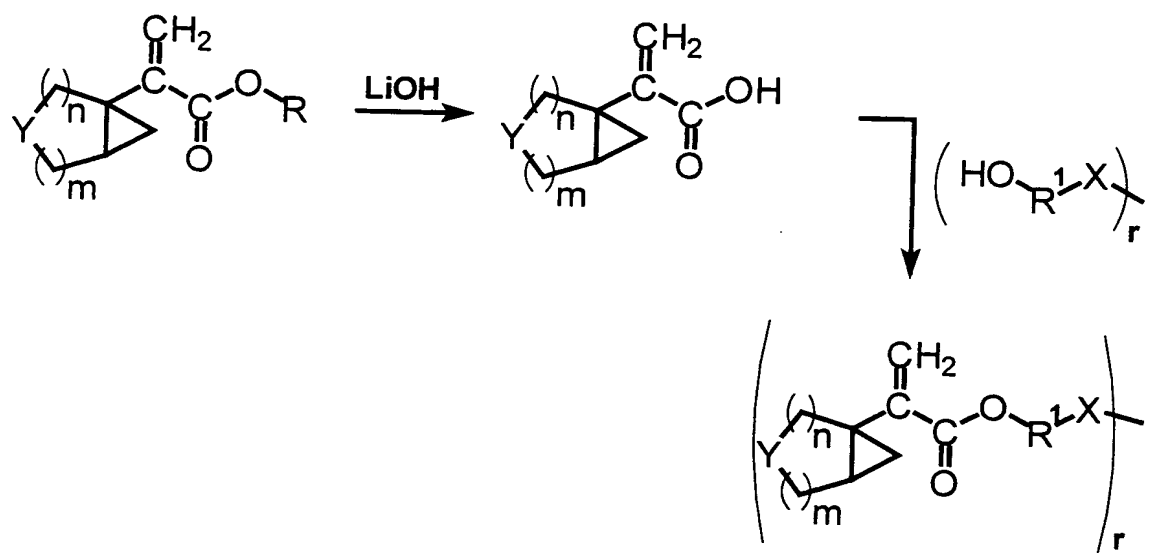
- Die Bicyclo-2-hydroxyessigsäureester können anschließend z.B.
- 20 durch Oxidation mit MnO_2 in die Bicyclo-2-oxo-essigsäureester überführt werden (N.G. Capps, G.M. Davies, D. Loakes, R.W. McCabe, D.W. Young, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1991) 3077). Durch eine Wittig-Reaktion gelangt man schließlich zu den bicyclischen Cyclopropanderivaten der allgemeinen Formel (I):



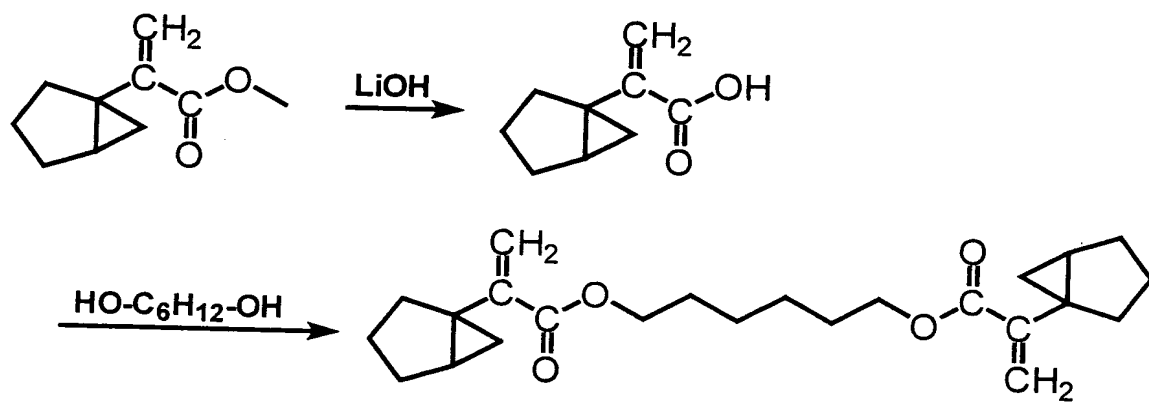
Konkretes Beispiel:



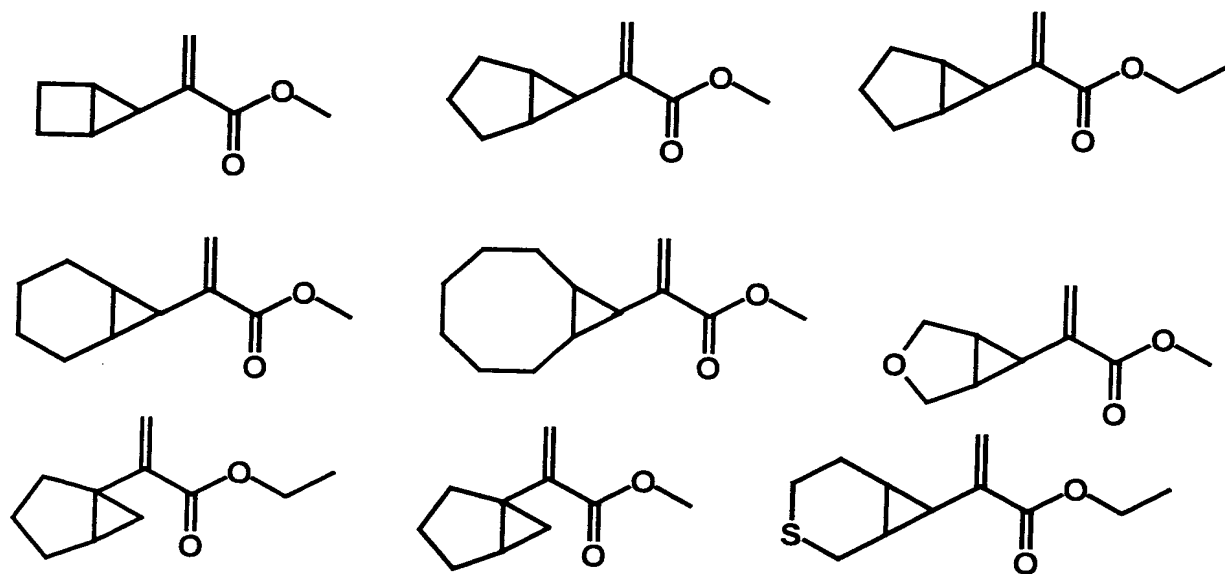
Bicyclische Cyclopropanderivate der allgemeinen Formel (I) ($r > 1$, R^2 entfällt) können durch Hydrolyse von bicyclischen Cyclopropanderivaten ($r=1$ und R^1 , $X =$ entfällt) und nachfolgende Veresterung mit polyfunktionellen Alkoholen $[(\text{HO}-R^1-X-)_r]$ erhalten werden:

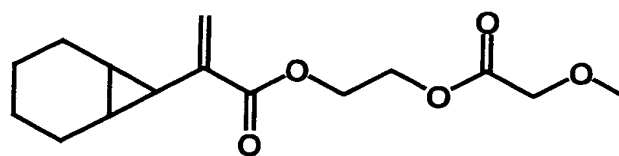
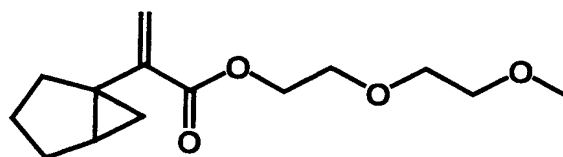
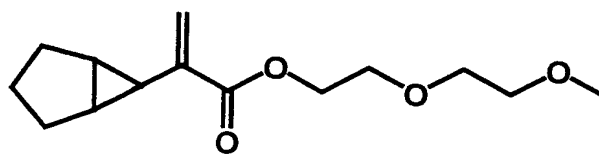
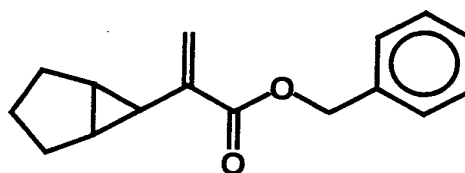
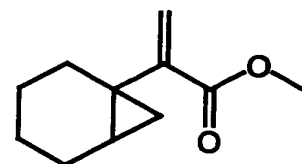


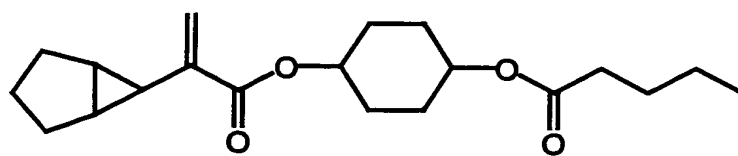
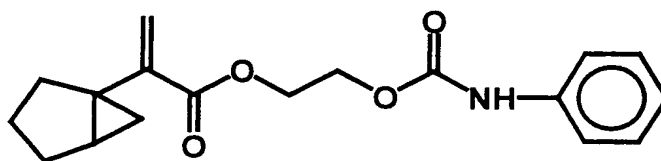
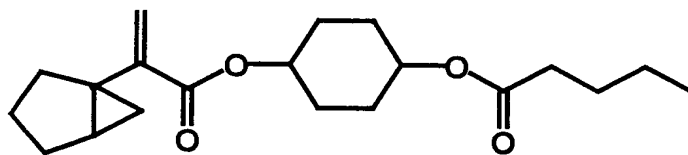
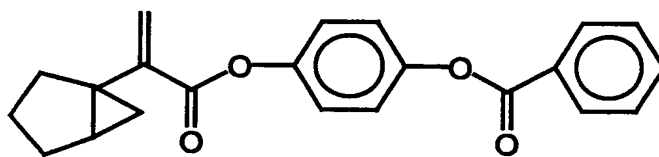
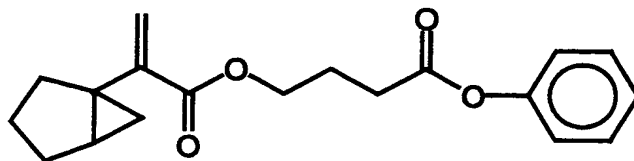
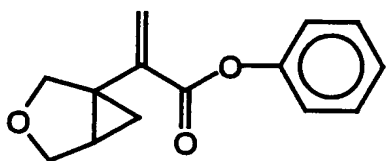
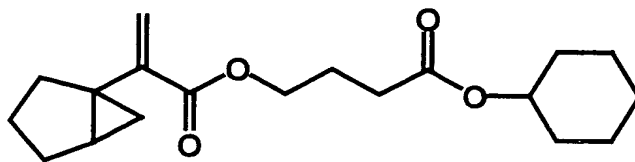
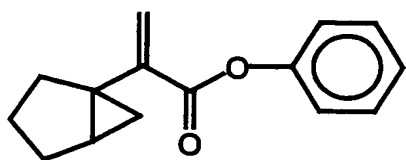
Konkretes Beispiel:

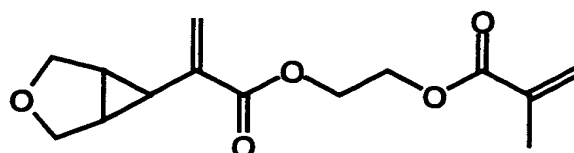
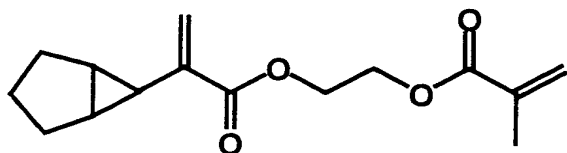
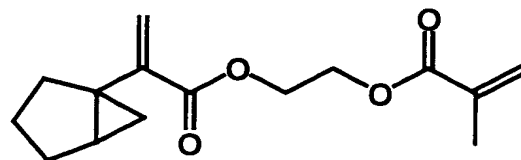
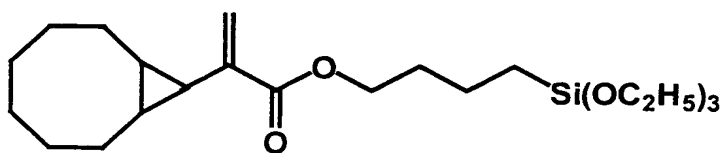
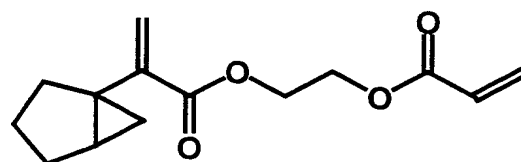
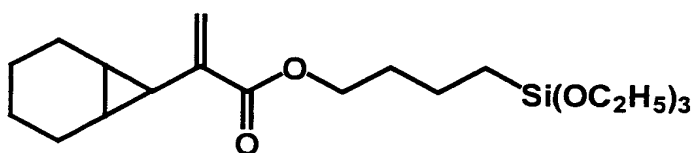
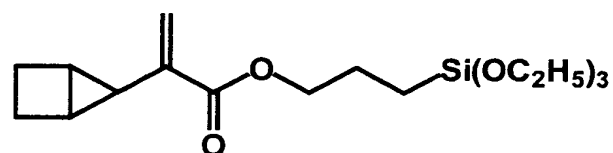
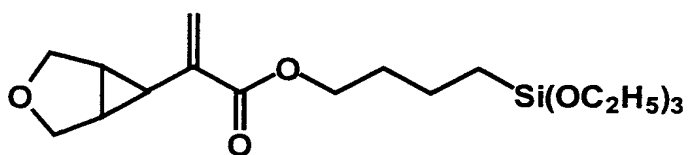
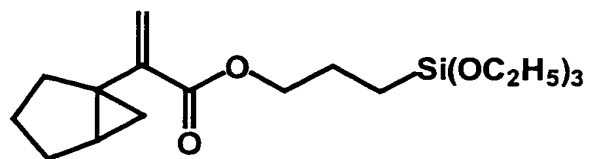
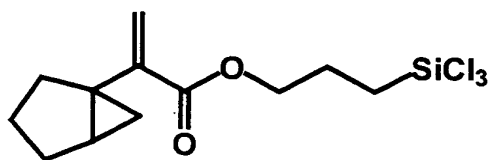
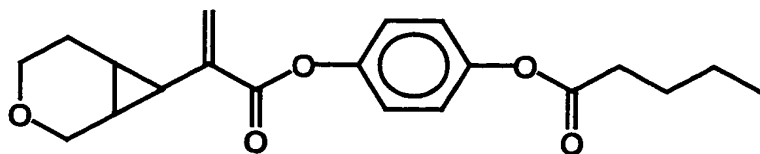


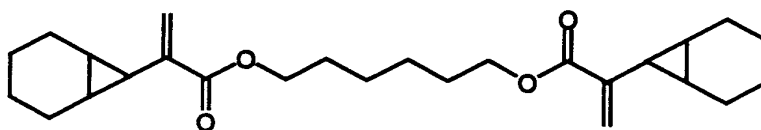
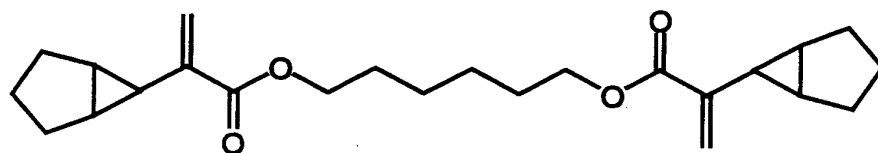
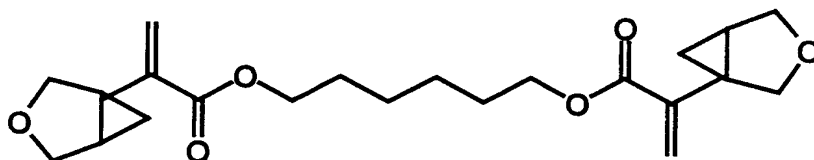
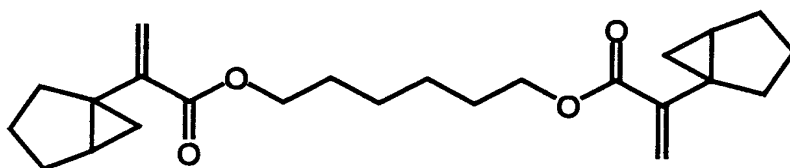
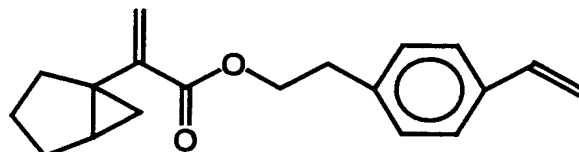
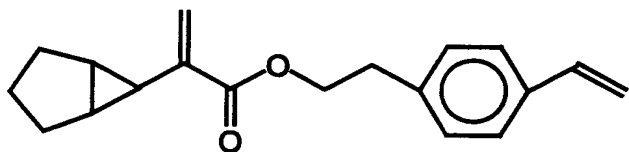
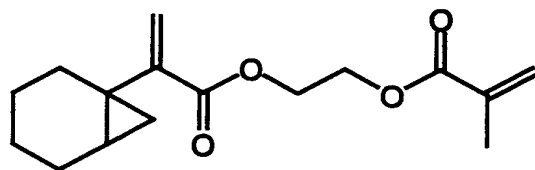
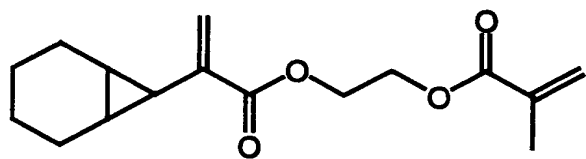
5 Besonders bevorzugte Beispiele für die erfindungsgemässen bicyclischen Cyclopropanderivate der Formel (I) sind:

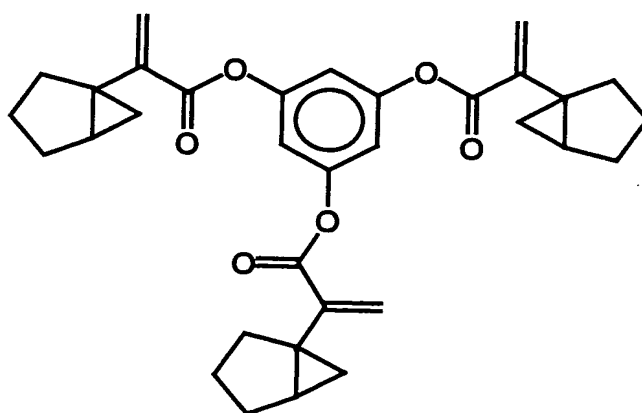
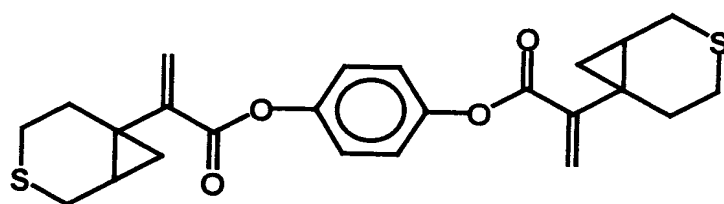
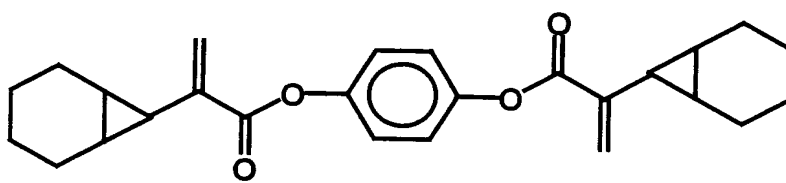
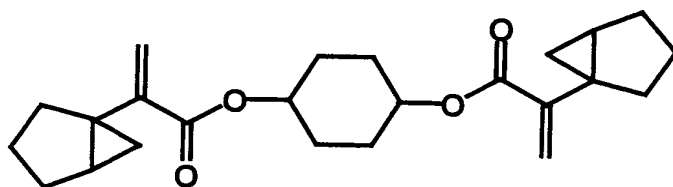
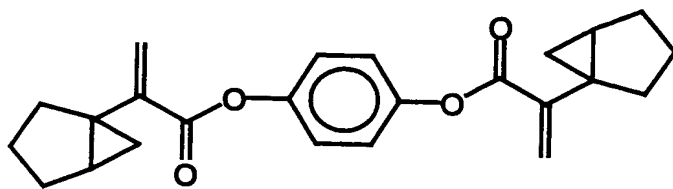


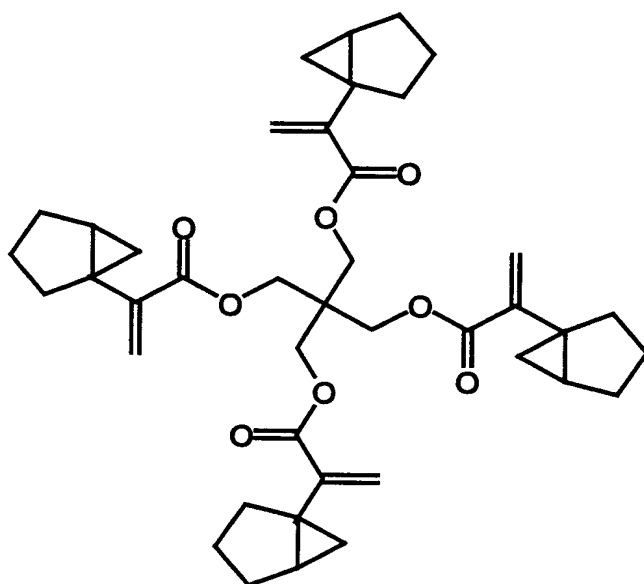
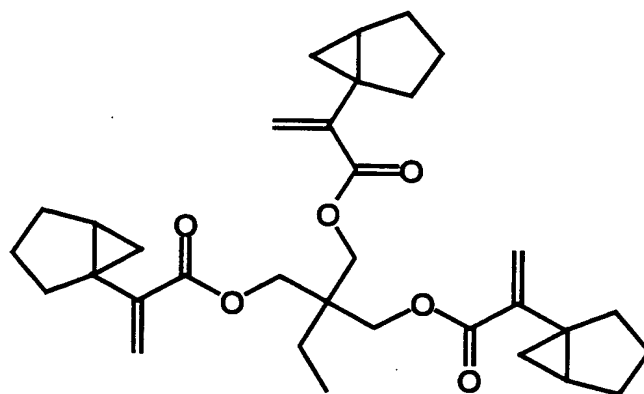












Die erfindungsgemäßen bicyclischen Cyclopropanderivate eignen sich besonders zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, Formkörpern, Adhäsiven, Beschichtungsmaterialien, Zementen und Kompositen und insbesondere Dentalmaterialien.

Hierzu werden sie mit einem Initiator für die radikalische Polymerisation und vorzugsweise auch mit zusätzlichen Monomeren, Füllstoffen und ggf. weiteren Hilfsstoffen gemischt. Die so erhaltenen Zusammensetzungen können durch radikalische Polymerisation gehärtet werden. Sowohl die gehärteten Produkte,

wie z.B. Polymere und Formkörper, als auch die härtbaren Zusammensetzungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation eignen sich die bekannten Initiatoren für die Kalt-, Heiß- und Photohärtung. Geeignete Initiatoren werden beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, Wiley-Intersci. Pub., New York etc. 1988, S. 754 ff. beschrieben.

Bevorzugte Initiatoren sind Azoverbindungen, wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder Azobis(4-cyanvaleriansäure) oder Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat oder Di-(tert.-butyl)-peroxid.

Als Initiatoren für die Heißhärtung eignen sich besonders Benzpinakol und 2,2'-Di(C₁-C₈-alkyl)benzpinakole.

Geeignete Photoinitiatoren für den UV- oder sichtbaren Bereich werden von J.P. Fouassier, J.F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London und New York 1993, Seiten 155 bis 237, beschrieben. Bevorzugte Photoinitiatoren sind Benzoinether, Dialkylbenzylketale, Dialkoxyacetophenone, Acylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide, α -Diketone, wie 10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil und Kampferchinon.

Zur Herstellung von Dentalmaterialien sind Dibenzoylperoxid, Kampferchinon und Acylphosphinoxide bevorzugt.

Zur Beschleunigung der Initiierung durch Peroxide oder α -Diketone eignen sich besonders Kombinationen mit aromatischen Aminen. Als Beschleuniger sind zudem Redoxsysteme einsetzbar, insbesondere Kombinationen aus Benzoylperoxid, Lauroylperoxid oder Campherchinon mit Aminen, wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder strukturverwandten Aminen. Darüber hinaus sind

auch Redoxsysteme geeignet, die neben Peroxid Ascorbinsäure, ein Barbiturat oder eine Sulfinssäure als Reduktionsmittel enthalten.

- 5 Die erfindungsgemässen bicyclischen Cyclopropanderivate lassen sich allein oder in Mischung mit herkömmlichen radikalisch polymerisierbaren Monomeren polymerisieren. Zusammensetzungen, die neben einem oder mehreren bicyclischen Cyclopropanderivaten und ggf. Initiator zusätzlich ein oder mehrere radikalisch
10 polymerisierbare Monomere enthalten, sind bevorzugt.

Als Comonomere eignen sich monofunktionelle und/oder mehrfunktionelle radikalisch polymerisierbare Monomere, insbesondere di-, tri- und tetrafunktionelle, ganz besonders
15 bevorzugt difunktionelle Vernetzermomere. Unter monofunktionellen Monomeren werden Verbindungen mit einer, unter mehrfunktionellen Monomeren Verbindungen mit zwei und mehr radikalisch polymerisierbaren Gruppen verstanden. Für die Herstellung von Adhäsiven, Beschichtungsmaterialien und
20 Dentalmaterialien eignen sich vor allem vernetzende bi- oder mehrfunktionelle Acrylate oder Methacrylate, wie z.B. Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA (das Additionsprodukt von Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether), UDMA (das Additionsprodukt von Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat), Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol-
25 di(meth)acrylat, Decandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat und Pentaerythrittetra(meth)acrylat. Es eignen sich ebenfalls die durch Veresterung von (Meth)acrylsäure mit den entsprechenden Diolen zugänglichen Verbindungen Butandiol-
30 di(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat und 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, sowie di- und mehrfunktionelle 2-Vinylcyclopropanderivate, die durch Umsetzung von 1-Methoxycarbonyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäure mit zwei- oder mehrwertigen OH- oder NH₂-Verbindungen als Kopplungskomponente, d.h.
35 z.B. mit Ethylenglycol, Di- oder Triethylenglycol, Butylenglycol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Triethanolamin, Trimethylolpropantriol, Pentaerythrit oder Glucose, sowie Hydrochinon, Resor-

cin, Brenzkatechin oder Pyrogallol, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, o-, p- oder m-Phenylendiamin, zugänglich sind.

5 Weitere mehrfunktionelle radikalisch polymerisierbar Monomere, die sich besonders als Vernetzermomere eignen, sind Urethane aus 2-(Hydroxymethyl)acrylsäureethylester und Diisocyanaten, wie z.B. 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, vernetzende Pyrrolidone, wie z.B. 1,6-Bis(3-
10 vinyl-2-pyrrolidonyl)-hexan, oder kommerziell zugängliche Bisacrylamide wie Methylen- oder Ethylenbisacrylamid, bzw. Bis(meth)acrylamide, wie z.B. N,N'-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)-propan, 1,3-Bis(methacrylamido)-propan, 1,4-Bis(acrylamido)-butan oder N,N'-Bis(acryloyl)-piperazin, die durch Umsetzung
15 aus den entsprechenden Diaminen mit (Meth)acrylsäurechlorid synthetisiert werden können. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine relativ hohe Hydrolysestabilität aus.

Zudem eignen sich die in der DE 101 01 523 und DE 102 28 540
20 offenbarten Acrylamide und Hydroxyalkylacrylamide als radikalisch polymerisierbare Comonomere.

Bevorzugte monofunktionelle radikalisch polymerisierbare Monomere, die sich besonders als Verdünnermonomere eignen, sind
25 hydrolysestabile Mono(meth)acrylate, wie z.B. Mesitylmethacrylat, oder 2-(Alkoxymethyl)acrylsäuren, wie z.B. 2-(Ethoxymethyl)acrylsäure, 2-(Hydroxymethyl)acrylsäure, N-mono- oder -disubstituierte Acrylamide, wie z.B. N-Ethylacrylamid, N,N-Dimethacrylamid, N-(2-Hydroxyethyl)acrylamid oder N-(2-Hydroxyethyl)-N-methyl-acrylamid, sowie N-monosubstituierte Methacrylamide, wie z.B. N-Ethylmethacrylamid oder N-(2-Hydroxyethyl)methacrylamid und außerdem N-Vinylpyrrolidon oder Allylether.

35 Als Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder zur Einstellung der Viskosität eignen sich alle organischen und anorganischen Partikel oder Fasern.

Bevorzugte Füllstoffe zur Herstellung von Dentalmaterialien wie Befestigungszemente oder Füllungskomposite sind amorphe, kugelförmige Materialien auf der Basis von Oxiden, wie ZrO_2 und TiO_2 , bzw. Mischoxiden aus SiO_2 , ZrO_2 und/oder TiO_2 mit einer mittleren durchschnittlichen Partikelgröße von 0,005 bis 2,0 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 1 μm , wie sie beispielsweise in der DE-PS 32 47 800 offenbart werden, nanopartikuläre oder mikrofeine Füllstoffe, wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure, sowie Mini-Füllstoffe, wie Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver, sowie röntgenopake Füllstoffe, wie Ytterbiumfluorid oder nanopartikuläres Tantal(V)oxid oder Bariumsulfat. Unter Mini-Füllstoffen werden Füllstoffe mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,5 bis 1,5 μm , vorzugsweise 0,01 bis 1 μm verstanden. Außerdem können auch Glasfasern, Polyamid- oder Kohlenstoff-Fasern eingesetzt werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Bedarfsfall weitere Hilfsstoffe enthalten, insbesondere Stabilisatoren, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente und/oder Gleitmittel. Unter Stabilisatoren werden solche Stoffe verstanden, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern und damit vor allem die Lagerstabilität von Monomermischungen und Kompositen erhöhen, ohne jedoch die Eigenschaften der ausgehärteten Materialien zu beeinträchtigen. Bevorzugte Stabilisatoren sind Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) und 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich besonders als Dentalmaterialien, insbesondere als Dentaladhäsive, Befestigungszemente oder Füllungskomposite sowie Materialien für Inlays/Onlays, Zähne oder Verblendmaterialien für Kronen und Brücken. Sie zeichnen sich durch einen geringen Polymerisationschumpf und, nach der Härtung, sehr gute mechanische Eigenschaften aus.

Zur Verwendung als Dentalmaterialien sind härtbare Zusammensetzungen bevorzugt, die

- a) 1 bis 95 Gew.-% bicyclisches Cyclopropanderivat;
 - b) 0,01 bis 5 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation; und
 - c) 0 bis 94 Gew.-% weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer;
- 5 enthalten.

Zur Verwendung als Adhäsiv und insbesondere dentales Adhäsiv eignen sich besonders Zusammensetzungen, die

- 10 a) 1 bis 80 Gew.-%, und besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% erfindungsgemäßes bicyclisches Cyclopropanderivat,
 - b) 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation,
 - 15 c) 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer,
 - d) 0 bis 20 Gew.-% Füllstoff und
 - e) 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% Lösungsmittel
- enthalten

20

Zur Verwendung als Zement und insbesondere dentaler Zement eignen sich besonders Zusammensetzungen, die

- a) 1 bis 60 Gew.-%, und besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% erfindungsgemäßes bicyclisches Cyclopropanderivat,
- 25 b) 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation,
- c) 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer,
- d) 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Füllstoff
- 30 enthalten.

Zur Verwendung als Füllungskomposit und insbesondere dentaler Füllungskomposit eignen sich besonders Zusammensetzungen, die

- 35 a) 1 bis 45 Gew.-%, und besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% erfindungsgemäßes bicyclisches Cyclopropanderivat,

- b) 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation,
 c) 0 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer,
 5 d) 30 bis 85 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 80 Gew.-% Füllstoff
 enthalten.

Zur Verwendung als Beschichtungsmaterial und insbesondere
 10 dentales Beschichtungsmaterial eignen sich besonders Zusammensetzungen, die

- a) 1 bis 95 Gew.-%, und besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% erfindungsgemäßes bicyclisches Cyclopropanderivat,
 b) 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.-%
 15 Initiator für die radikalische Polymerisation,
 c) 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% weiteres radikalisch polymerisierbares Monomer,
 d) 0 bis 20 Gew.-% Füllstoff
 enthalten.

20

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

25

Beispiele

Beispiel 1:

30

1. Stufe: 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-2-hydroxyessigsäuremethylester

35

Zu einer gut gerührten Lösung von 31,8 ml Diethylzink (310 mmol) in 400 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden bei -15 °C innerhalb 30 Min 23,8 ml (310 mmol) Trifluoressigsäure, gelöst
 in 25 ml Methylenchlorid, so zugetropft, daß die Temperatur 0°C
 nicht überschritt. Nach weiteren 15 min Rühren bei 0°C wurden
 25,1 ml (310 mmol) Diiodmethan so zugesetzt, daß die Temperatur

0°C nicht überschritt. Die Mischung wurde gerührt bis sie vollständig homogen war und dann bei 0°C mit 22,0 g (141 mmol) 2-(Cyclopenten-1-yl)-2-oxoessigsäuremethylester versetzt. Die Mischung wurde für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann auf 0°C gekühlt und vorsichtig unter starkem Rühren mit 310 ml 1M Schwefelsäure versetzt. Die wäßrige Phase wurde mit Kochsalz gesättigt und danach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2N Natronlauge und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurden 22,8 g (95 % Ausbeute einer farblosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $K_{p0.1Torr} = 53-54^{\circ}C$ erhalten.

IR (film): $\nu = 3490, 3067, 3000, 2953, 2862, 1735 (C=O), 1438, 1273, 1226, 1201, 1085, 1026, 990, 946, 798, 776, 730$.

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.43-0.55$ (m, 2 H), 1.08-1.30 (m, 1 H), 1.36-1.81 (m, 6 H), 2.87 (br. s, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 3.99 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$, DEPT): $\delta = 9.9$ (-), 21.1 (-), 22.0 (+), 26.8 (-), 28.3 (-), 31.6 (q), 52.4 (+), 74.3 (+), 175.0 (q).

MS (70 eV, EI), m/z (%): 170.1 (0.8) [M^+], 152 (25.4), 137 (5.4), 120 (4.8), 111 (67.5), 93 (25.2), 81 (100.0), 67 (67.5). - $C_9H_{14}O_3$ (170.21): Ber. C 63.51, H 8.29; Gef. C 63.28, H 7.99.

2. Stufe: 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-2-oxoessigsäuremethylester

30

Zu einer gut gerührten Lösung von 13.6 g (80 mmol) 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-2-hydroxyessigsäuremethylester in 500 ml wasserfreiem Äther wurden 2 x 40 g aktives Mangan(IV)-oxid in 2 Stunden nacheinander zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur für weitere 4 Stunden gerührt, bis das gesamte Ausgangsmaterial verbraucht war (DC-Kontrolle). Dann wurde das

Reaktionsgemisch über Kieselgur (Celite®) filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur erhielt man 10.8 g (80%) an 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-2-oxoessigsäuremethylester als klare schwach-gelbe Flüssigkeit (Reinheit >96% nach GC), die nicht weiter gereinigt werden muss.

IR (Film): ν = 3008, 2957, 2869, 1734 (C=O), 1684 (C=O), 1453, 1437, 1382, 1293, 1240, 1179, 1081, 1039, 1003, 929, 866, 794.

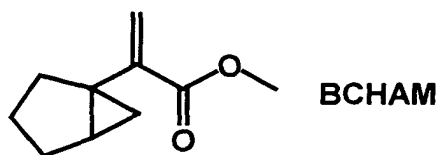
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.14, (t, J = 5.50 Hz, 1 H), 1.18-1.36 (m, 1 H), 1.60-1.94 (m, 5 H), 2.08-2.22 (m, 1 H), 2.31-2.38 (m, 1 H), 3.79 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3 , DEPT): δ = 19.0 (—), 20.4 (—), 26.5 (—), 26.9 (—), 33.9 (+), 39.3 (q), 52.3 (+), 163.3 (q), 195.8 (q).

MS (70 eV, EI), m/z (%): 168 (0.6) [M^+], 140 (1.6), 109 (100.0), 81 (81.3), 79 (41.3).

— $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ (168.19): Ber. C 64.27, H 7.19; Gef. C 64.55, H 6.96.

3. Stufe: 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylsäuremethylester (BCHAM)



Zu einer gut gerührten Suspension von 37,5 g (105 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wurden unter Argon bei -78°C 1,4 ml (10 mmol) Diisopropylamin sowie 65 ml (100 mmol) 1,55 M n-BuLi-Lösung in Hexan zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, wieder gekühlt und dann bei -78°C eine Lösung von 16,8 g (100 mmol) 2-(Bicyclo-[3.1.0]hex-1-yl)-2-oxoessigsäuremethylester in 20 ml THF so zugetropft, daß die Temperatur nicht über -50°C stieg. Die Lösung wurde

anschließend 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 5 %-iger Schwefelsäure sauer gestellt. Nach Zugabe von 50 ml gesättigter Kochsalzlösung wurde die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Zur Stabilisierung wurden 10 mg 2,6-Di-t-butyl-p-kresol (BHT) zugefügt, dann das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether 20:1) gereinigt. Es wurden 15,7 g (85 % Ausbeute) an BCHAM als farblose Flüssigkeit erhalten.

IR (film): ν = 3073, 3001, 2953, 2862, 1725 (C=O), 1624 (C=CH₂), 1436, 1366, 1323, 1302, 1216, 1174, 1123, 1018, 996, 941, 856, 812.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.63 (d, J = 6.00 Hz, 2 H), 1.12-1.32 (m, 1 H), 1.41-1.47 (m, 1 H), 1.57-1.95 (m, 5 H), 3.73 (s, 3 H), 5.56 (d, J = 1.65 Hz, 1 H), 6.07 (d, J = 1.65 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 12.9 (-), 21.1 (-), 24.9 (+), 27.5 (-), 30.8 (q), 32.1 (-), 51.5 (+), 124.5 (-), 143.8 (q), 167.4 (q).

MS (70 eV, EI), m/z (%): 166 (37.3) [M⁺], 151 (15.9), 138 (21.4), 134 (58.7), 106 (95.6), 91 (100.0), 79 (62.2), 77 (39.3), 67 (20.6). - C₁₀H₁₄O₂ (166.09938).

Beispiel 2:

1. Stufe: 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylsäure

Zu einer gut gerührten Lösung von 13,3 g (80 mmol) BCHAM und 10 mg BHT in 160 ml Aceton und 20 ml Wasser wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 40 ml (160 mmol) 4N Lithiumhydroxid zugetropft. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt bis der gesamte Ester verbraucht war (DC-Kontrolle, ca. 24 Stunden). Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in etwas Wasser aufgenommen und mit 2 x 50 ml

Diethylether gewaschen. Danach wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Ether-Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 10,5 g (86 % Ausbeute) eines weißen Feststoffes.

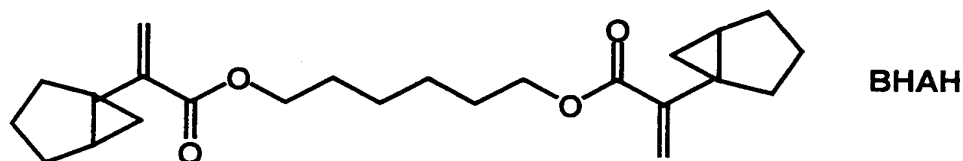
IR (film): ν = 3436, 3067, 3028, 3005, 2958, 2937, 2861, 2731, 2601, 1694 (C=O), 1621 (C=CH₂), 1426, 1321, 1304, 1253, 1224, 1180, 1134, 1042, 1022, 954, 916, 804.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.60-0.70 (m, 2 H), 1.13-1.34 (m, 1 H), 1.43-1.50 (m, 1 H), 1.58-1.97 (m, 5 H), 5.71 (d, J = 1.62 Hz, 1 H), 6.28 (d, J = 1.62 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 13.0 (—), 21.2 (—), 24.9 (+), 27.5 (—), 30.6 (q), 32.2 (—), 127.3 (—), 143.3 (q), 172.8 (q).

MS (70 eV, EI), m/z (%): 152 (<0.1) [M⁺], 107 (0.7), 78 (100.0), 77 (18.0), 52 (14.1), 51 (12.7). — C₉H₁₂O₂ (152.19): Ber. C 71.03, H 7.95; Gef. C 71.30, H 7.75.

2. Stufe: 1,6-Bis-[2-bicyclo[3.1.0]hex-1-ylacroyloxy]hexan (BHAH)



Zu einer Lösung von 11,0 g (72.2 mmol) 2-(Bicyclo[3.1.0]hex-1-yl)acrylsäure, 4,27 g (36,1 mmol) 1,6-Hexandiol und 19,0 g (72,4 mmol) Triphenylphosphin in 145 ml wasserfreiem THF wurden unter Rühren bei -78 °C 12,6 g (72,3 mmol) Azodicarbonsäurediethylester so zugetropft, daß die Temperatur nicht über -70 °C stieg. Die Mischung wurde für 30 min gerührt, dann das Kältebad entfernt und auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt

und danach der Rückstand in 500 ml Pentan aufgenommen. Die Lösung wurde über Kieselgel filtriert, wobei das Kieselgel mit Pentan/Diethylether (20:1) gewaschen wurde. Das Lösungsmittel wurde erneut im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert und der verbleibende Rückstand durch Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether, 20:1) gereinigt. Es wurden 11,7 g (84 % Ausbeute) von BHAH als farblose Flüssigkeit erhalten.

IR (film): ν = 3067, 3028, 3001, 2953, 2861, 1719 (C=O), 1624 (C=CH₂), 1476, 1451, 1364, 1292, 1213, 1175, 1119, 1017, 987, 941, 813.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.58-0.66 (m, 4 H), 1.12-1.33 (m, 2 H), 1.39-1.46 (m, 6 H), 1.57-1.74 (m, 8 H), 1.77-1.94 (m, 6 H), 4.13 (t, J = 6.87 Hz, 4 H), 5.56 (d, J = 1.75 Hz, 2 H), 6.09 (d, J = 1.75 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, DEPT): δ = 12.9 (-), 21.2 (-), 25.1 (+), 25.7 (-), 27.6 (-), 28.5 (-), 30.8 (q), 32.3 (-), 64.3 (+), 124.6 (-), 144.1 (q), 167.1 (q).

MS (70 eV, EI), m/z (%): 386.3 (14.3) [M⁺], 268 (19.8), 240 (24.6), 152 (38.3), 135 (100.0), 107 (94), 91 (38). - C₂₄H₃₄O₄ (386.24571): 386.2457 (korrekte HRMS).

Beispiel 3: Radikalische Homopolymerisation von BCHAM in Lösung

In einem Schlenkgefäß wurden zu einer Lösung von BCHAM (2,0 mol/l) in Chlorbenzol 2,0 mol-% (bezogen auf das Monomer) AIBN gegeben. Nach dem Entgasen der Monomerlösung und Verschließen des Schlenkgefäßes unter Argon wurde die Reaktionsmischung im thermostatierten Wasserbad bei 65 °C polymerisiert. Nach 15 h wurde die Polymerisation durch Ausfällen des Polymerisats mit der zehnfachen Menge Methanol abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug nahezu 100 % an einem weißen Homopolymerisat mit einer zahlenmittleren Molmasse von 120.000

g/mol und einer Glasübergangstemperatur von ca. 90 °C. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des gebildeten Polymers belegen, daß die Polymerisation von BCHAM unter Öffnung des Cyclopropan-Rings verlaufen ist.

5

Beispiel 4: Radikalische Homopolymerisation von BHAH in Substanz

10 Das Monomer BHAH wurde in Substanz mit AIBN (2,5 mol-%) bei 65 °C polymerisiert. Es ergab sich nach 15 h ein transparentes und unlösliches Polymerisat. Die Unlöslichkeit des Produkts zeigt, daß weitgehend beide polymerisationsfähigen Gruppen des Ausgangsmonomeren in die Polymernetzwerkbildung einbezogen
15 waren.

Beispiel 5: Radikalische Copolymerisation von BCHAM mit MMA

20 Analog zur Homopolymerisation in Lösung (Beispiel 3) wurde eine Monomermischung aus BCHAM (1,0 mol/l), Methylmethacrylat (MMA, 1,0 mol/l) und AIBN (2,5 mol-%) in Chlorbenzol hergestellt und polymerisiert. Die Ausbeute an Copolymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von 84.300 g/mol und einer Glasübergangstemperatur von ca. 85 °C betrug nach 15 Minuten 45 %. Dabei wurde ^1H -NMR-spektroskopisch eine molare Copolymerzusammensetzung von BCHAM:MMA = 1,00:0,63 ermittelt. Dieses Ergebnis belegt die größere Reaktivität des bicyclischen Cyclopropanderivats BCHAM im Vergleich zum Methacrylat MMA.

30

Beispiel 6: Radikalische Copolymerisation von BCHAM mit UDMA

35 Zur Bestimmung des Polymerisationsschrumpfs wurde eine Mischung aus 50 Vol.-% BCHAM und 50 Vol.-% UDMA (dem Urethandimethacrylat aus 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat und 1

Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat), hergestellt, mit 0,3 Gew.-%. (bezogen auf die Gesamtmischung) Campherchinon (Photoinitiator) und 0,4 Gew.-% 4-(Dimethylamino)-benzoesäureethylester (Aminbeschleuniger) versetzt und dann mit einer dentalen Lichtquelle (Spectramat, Ivoclar Vivadent AG) bestrahlt. Aus der Differenz der bestimmten Dichten der Monormischung und des gebildeten Polymerisats wurde unter Berücksichtigung des Polymerisationsschrumpfs von reinem UDMA ($\Delta_p V = 6,1 \%$) ein Polymerisationsschrumpf von 7,0 % berechnet.

Aus den Ergebnissen der Polymerisation einer analogen Mischung von MMA und UDMA (50 :50) wurde der für MMA bekannte Polymerisationsschrumpf von 20,7 % berechnet. Decandioldimethacrylat weist einen Polymerisationsschrumpf von 11 % auf.

Der Vergleich der Beispiele 5 und 6 zeigt, daß sich die erfindungsgemäßen bicyclischen Vinylcyclopropanderivate im Vergleich zu Methacrylaten durch eine höhere Reaktivität und einen geringeren Polymerisationsschrumpf auszeichnen.

Beispiel 7: Herstellung eines Dentalzements auf der Basis des bicyclischen Vinylcyclopropanderivats aus Beispiel 1

Entsprechend der nachfolgend aufgeführten Tabelle 1 wurde ein Kompositbefestigungszement auf der Basis von (A) einer Methacrylatmischung (Vergleich) und (B) des Monomer BCHAM aus Beispiel 1 mittels eines Walzenstuhles (Typ Exakt, Exakt Apparatebau, Norderstedt) hergestellt. Von den Materialien wurden Prüfkörper mit den Abmessungen 2 x 2 x 20 mm präpariert, die durch zweimaliges Bestrahlen für je 3 Minuten mit einer dentalen Lichtquelle (Spectramat, Ivoclar Vivadent AG) gehärtet wurden. Anschließend wurden die mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper nach der ISO-Norm 4049 ermittelt.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Material B nach dem Härten in seinen mechanischen Eigenschaften in jeder Hinsicht mit dem Vergleichsmaterial A auf der Basis einer konventionellen Methacrylatmischung vergleichbar ist.

5

Tabelle 1
Zusammensetzung der untersuchten Zemente

Bestandteil	Material A¹⁾ Anteil (Gew.-%)	Material B Anteil (Gew.-%)
Urethandimethacrylat ²⁾	31,6	31,6
Decandioldimethacrylat	7,8	-
BCHAM (aus Bsp. 1)	-	7,8
pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX-50, Degussa)	41,2	41,2
Ytterbiumtrifluorid (Rhone-Poulenc)	18,7	18,7
Photoinitiator ³⁾	0,7	0,7

10

1) Vergleichsbeispiel

2)

Urethandimethacrylat aus 2 mol 2-Hydroxyethylmethacrylat und 1 mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat-1,6

3) 1:1-Mischung aus Campherchinon und N,N-Diethyl-3,5-di-tert.-butylanilin

15

Tabelle 2
Mechanische Eigenschaften der untersuchten Zemente

Materialeigenschaft	Material A ¹⁾	Material B
Biegefestigkeit (MPa) nach 24 h	95	104
Biegefestigkeit (MPa) nach 24 h WL ²⁾	101	106
Biegefestigkeit (MPa) nach 7 d WL	111	119
Biege-E-Modul (Gpa) nach 24 h	4,71	4,78
Biege-E-Modul (Gpa) nach 24 h WL	4,90	4,69
Biege-E-Modul (Gpa) nach 7 d WL	5,13	5,14

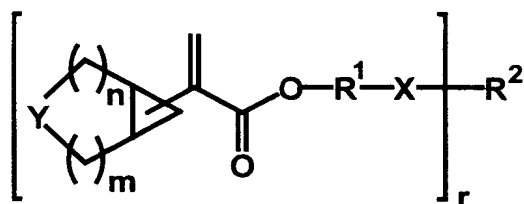
5 1) Vergleichsbeispiel

2) WL = Wasserlagerung der Prüfkörper

Das Beispiel zeigt, daß Dentalmaterialien auf der Basis
 erfindungsgemäßer bicyclischer Cyclopropanderivate wie BCHAM
 10 trotz verbesserter Reaktivität und verringertem
 Polymerisationsschrumpf keine Nachteile im Hinblick auf die
 mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Patentansprüche

1. Bicyclisches Cyclopropanderivat der allgemeinen Formel (I)



Formel I

in der R^1 , R^2 , X, Y, n, m und r unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

$n+m$ = 0 bis 8;

r = 1 bis 4;

R^1 = entfällt oder ein C_1 - C_{20} -Alkylen-Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_4 - C_{12} -Rest, ein bicyclischer C_4 - C_{12} -Rest, ein C_6 - C_{14} -Arylen- oder C_7 - C_{20} -Alkylenarylen-Rest;

R^2 ist für $r = 1$: ein C_1 - C_{20} -Alkyl-Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_4 - C_{12} -Rest, ein bicyclischer C_4 - C_{12} -Rest, ein C_6 - C_{14} -Aryl- oder C_7 - C_{20} -Alkylaryl-Rest;

für $r > 1$: ein r-fach substituierter aliphatischer C_1 - bis C_{20} -Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_4 - C_{12} -Rest, ein aromatischer C_6 - C_{14} -Rest oder aliphatisch-aromatischer C_7 - C_{20} -Rest;

X = entfällt, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ und

Y = CH_2 , O oder S.

2. Bicyclisches Cyclopropanderivat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Variable der Formel (I) eine der folgenden Bedeutungen hat:

$n+m$ = 1 bis 5;

r = 1 bis 3;

R^1 = entfällt oder ein C_1 - C_{10} -Alkylen-Rest, der durch O unterbrochen sein kann, Cyclohexylen, ein bicyclischer C_6 - C_9 -Rest, Phenylen oder ein C_7 - C_{10} -Alkylenarylen-Rest;

R^2 ist für $r = 1$: ein C_1 - C_6 -Alkyl-Rest, der durch O unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer oder bicyclischer C_6 - C_8 -Rest, ein C_6 - C_{10} -Aryl- oder C_7 - C_{10} -Alkylaryl-Rest;

für $r > 1$: ein r -fach substituierter aliphatischer C_1 - bis C_{12} -Rest, der durch O unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C_5 - C_7 -Rest, ein aromatischer C_6 - C_{10} -Rest oder aliphatisch-aromatischer C_7 - C_{10} -Rest;

X = entfällt, -CO-O- oder -O-CO-NH- und

Y = CH_2 oder O.

3. Bicyclisches Cyclopropanderivat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Variable der Formel (I) eine der folgenden Bedeutungen hat:

$n+m$ = 2 oder 3;

r = 1 oder 2;

R^1 = entfällt, eine $-(CH_2)_{1-4}$ - Rest, der durch ein O unterbrochen sein kann, Cyclohexylen oder Phenylen;

R^2 ist für $r = 1$: ein C_1 - C_4 -Alkyl-Rest, der durch ein O unterbrochen sein kann, Cyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl oder;

für $r > 1$: ein r -fach substituierter aliphatischer C_2 - bis C_6 -Rest, ein r -wertiger Cyclohexan-Rest oder ein r -wertiger Benzol-Rest;

X = entfällt oder -CO-O- und

Y = CH_2 .

4. Bicyclisches Cyclopropanderivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß r gleich 1 ist und R^2

- unsubstituiert oder durch Alkyl, Halogen, OCH_3 , OC_2H_5 , Vinyl, Propenyl, (Meth)acryl, COOR^3 , SiCl_3 , $\text{Si}(\text{OR}^4)_3$, oder eine mesogene Gruppe substituiert ist, wobei $\text{R}^3 = \text{H}$, ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl- oder ein Phenyl-Rest und $\text{R}^4 = \text{H}$ oder ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl-Rest ist.
5. Bicyclisches Cyclopropanderivat nach einem der Ansprüche Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, r größer als 1 ist und R^2 unsubstituiert oder durch Alkyl, Halogen, OCH_3 , OC_2H_5 , Vinyl, Propenyl, (Meth)acryl, CO-OR^3 oder eine mesogene Gruppe substituiert ist, wobei $\text{R}^3 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_{10} -Alkyl- oder ein Phenyl-Rest ist.
 6. Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein bicyclisches Cyclopropanderivat nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
 7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich einen Initiator für die radikalische Polymerisation enthält.
 8. Zusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich ein radikalisch polymerisierbares Monomer enthält.
 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein monofunktionelles und/oder ein multifunktionelles radikalisch polymerisierbares Monomer enthält.
 10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als monofunktionelles radikalisch polymerisierbares Monomer ein Urethan aus 2-(Hydroxymethyl)acrylsäureethylester und einem Diisocyanat, wie 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, ein vernetzendes Pyrrolidon, wie 1,6-Bis(3-

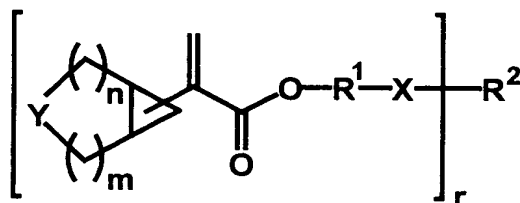
vinyl-2-pyrrolidonyl)-hexan, ein Bisacrylamid, wie Methylen- oder Ethylenbisacrylamid, ein Bis(meth)-acrylamid, wie N,N'-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)-propan, 1,3-Bis(methacrylamido)-propan, 1,4-Bis(acrylamido)-butan oder N,N'-Bis-(acryloyl)-piperazin, oder eine Mischung von zwei oder mehr dieser Monomere enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als mehrfunktionelles radikalisch polymerisierbares Monomer ein bi- oder mehrfunktionelles Acrylat oder Methacrylat, wie Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA (ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether), UDMA (ein Additionsprodukt aus Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat), Di-, Tri- oder Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Decandioldi(meth)-acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser Monomere enthält.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich Füllstoff enthält.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
 - a) 1 bis 95 Gew.-% bicyclisches Cyclopropanderivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5;
 - b) 0,01 bis 5 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation; und
 - c) 0 bis 94 Gew.-% radikalisch polymerisierbares Monomer;
 enthält.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
- a) 1 bis 80 Gew.-% bicyclisches Cyclopropanderivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5;
 - b) 0,01 bis 5 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation
 - c) 0 bis 60 Gew.-% radikalisch polymerisierbares Monomer;
 - d) 0 bis 20 Gew.-% Füllstoff;
- und/oder
- e) 0 bis 40 Gew.-% Lösungsmittel enthält.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
- a) 1 bis 60 Gew.-% bicyclisches Cyclopropanderivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5;
 - b) 0,01 bis 5 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation
 - c) 0 bis 60 Gew.-% radikalisch polymerisierbares Monomer;
- und/oder
- d) 20 bis 60 Gew.-% Füllstoff enthält.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
- a) 1 bis 45 Gew.-% bicyclisches Cyclopropanderivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5;
 - b) 0,01 bis 5 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation
 - c) 0 bis 50 Gew.-% radikalisch polymerisierbares Monomer;
- und/oder
- d) 30 bis 85 Gew.-% Füllstoff enthält.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
- a) 1 bis 95 Gew.-% bicyclisches Cyclopropanderivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5;

- b) 0,01 bis 5 Gew.-% Initiator für die radikalische Polymerisation
 - c) 0 bis 60 Gew.-% radikalisch polymerisierbares Monomer; und/oder
 - d) 0 bis 20 Gew.-% Füllstoff enthält.
18. Verwendung eines bicyclischen Cyclopropanderivats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung eines Dentalmaterials.
19. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 17 als Dentalmaterial.
20. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 14 als Adhäsiv.
21. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 15 als Zement.
22. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 16 als Füllmaterial.
23. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 17 als Beschichtungsmaterial.

Bicyclische Cyclopropanderivate der allgemeinen Formel (I)



in der n+m 0 bis 8 ist; r 1 bis 4 ist; R¹ entfällt oder ein C₁-C₂₀-Alkylen-Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C₄-C₁₂-Rest, ein bicyclischer C₄-C₁₂-Rest, ein C₆-C₁₄-Arylen- oder C₇-C₂₀-Alkylenarylen-Rest ist; R² für r = 1 ein C₁-C₂₀-Alkyl-Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C₄-C₁₂-Rest, ein bicyclischer C₄-C₁₂-Rest, ein C₆-C₁₄-Aryl- oder ein C₇-C₂₀-Alkylaryl-Rest ist; für r > 1 ein r-fach substituierter aliphatischer C₁- bis C₂₀-Rest, der durch O oder S unterbrochen sein kann, ein cycloaliphatischer C₄-C₁₂-Rest, ein aromatischer C₆-C₁₄-Rest oder aliphatisch-aromatischer C₇-C₂₀-Rest ist; X entfällt, -CO-O-, -CO-NH- oder -O-CO-NH- ist und Y CH₂, O oder S ist, die sich insbesondere zur Herstellung von Dentalmaterialien eignen.